

Водородные связи и дефектная структура кристаллов ниобата лития разного состава и генезиса

Н.В. Сидоров, Н.А. Теплякова, Л.А. Бобрева, М.В. Смирнов, М.Н. Палатников

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева
Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»,
184209 Апатиты, Россия
e-mail: n.sidorov@ksc.ru*

Присутствие атомов водорода в структуре кристалла LiNbO_3 приводит к образованию с основными (Nb^{5+} и Li^+), легирующими катионами (Me) и вакансиями (V) комплексных дефектов: $\text{V}_{\text{Li}}\text{-OH}$, $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-OH}$, Me-OH , Me-OH-Me и др. Наличие OH^- -групп играет важную роль в формировании особенностей дефектной структуры и физических характеристик кристалла: повышает низкотемпературную проводимость, понижает эффект фоторефракции и величину коэрцитивного поля. В данной работе выполнен анализ комплексных дефектов (обусловленных наличием водородных связей) в номинально чистых кристаллах ниобата лития с разным отношением Li/Nb , а также в кристаллах, легированных магнием и цинком в широком диапазоне концентраций. Представлены результаты исследований серий кристаллов одинарного ($\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ (0.19÷5.91 мол.% MgO), $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (0.04÷6.5 мол.% ZnO)) и двойного ($\text{LiNbO}_3\text{:Y(0.24):Mg}$ (0.63 мас.%), $\text{LiNbO}_3\text{:Gd(0.25):Mg}$ (0.75 мас.%)) легирования, полученных по технологии прямого легирования расплава, а также кристаллов двойного легирования $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ (5.05 мол.% MgO): Fe (0.009 мол.% Fe_2O_3), выращенных из шихты, синтезированной с использованием технологии гомогенного легирования магнием Nb_2O_5 . Цель исследований выявление влияния легирующих примесей на концентрацию OH^- -групп и вид комплексных дефектов, структурное совершенство и физические свойства кристаллов. Особое внимание уделено анализу дефектов и структурного совершенства сильно легированных кристаллов, обладающих низкими значениями коэрцитивного поля и эффекта фоторефракции. Номинально чистые кристаллы были выращены из конгруэнтного расплава, из конгруэнтного расплава с использованием флюса K_2O (технология HTTSSG - High temperature top speed solution growth), из расплава с 58.6 мол.% Li_2O . При получении легированных кристаллов применялось прямое легирование расплава, а также гомогенно легированная шихта, синтезированная с использованием прекурсоров $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Mg}$ и $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Zn}$. Структурное совершенство кристаллов, состояние их дефектности и оптические свойства исследованы методами ИК-спектроскопии, оптической спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света, лазерной коноскопии, фотоиндуцированного рассеяния света, фотолюминесценции.

Наличие в структуре монокристалла ниобата лития разных позиций атомов водорода, связанных с атомом кислорода водородными связями, приводит к изменению количества и параметров полос поглощения ИК-спектра в области валентных колебаний водородных связей. Для реального высокоупорядоченного стехиометрического кристалла ($\text{Li/Nb}=1$) высокой степени структурного совершенства в ИК-спектре наблюдалась единственная узкая полоса поглощения с частотой 3466 см^{-1} , полуширина которой равна 3 см^{-1} . Этот факт свидетельствует о единственной позиции атомов водорода в структуре кристалла LiNbO_3 . При любом отклонении от стехиометрии ($\text{Li/Nb} \neq 1$) в спектре наблюдаются несколько (не более шести) более широких полос поглощения, свидетельствующих о нескольких позициях атомов водорода в структуре кристалла. Таким образом, изменение количества позиций атомов водорода в структуре монокристалла LiNbO_3 позволяет с достаточной точностью судить о соответствии его состава стехиометрическому составу ($\text{Li/Nb} = 1$). Установлено, что по технологии HTTSSG из конгруэнтного расплава с добавлением флюса ~ 6.0 мас.% K_2O на ростовых установках Кристалл-2 можно получать близкие по составу к стехиометрическим ($\text{Li/Nb} \approx 1$) кристаллы $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ (6.0 мас.% K_2O) приблизительно с такой же дефектностью подрешетки атомов водорода, как и в стехиометрических кристаллах

LiNbO_3 стех, выращенных из расплава, содержащего ~ 58.6 мол.% Li_2O , но значительно превосходящие кристаллы LiNbO_3 стех по общей оптической и структурной однородности.

Показано, что изменения в спектре ИК поглощения в области частот валентных колебаний OH^- -групп кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Me}$ ($\text{Me} = \text{Zn}, \text{Mg}$) обусловлены образованием комплексных дефектов $\text{Me}_{\text{Li}}\text{-OH}^-$, $\text{Me}_{\text{Li}}\text{-Me}_{\text{Nb}}\text{-OH}^-$. Точечные дефекты Me_{Li} и Me_{Nb} в позициях катионов Li и Nb идеальной стехиометрической структуры формируют самокомпенсирующуюся пару $\text{Me}_{\text{Li}}\text{-Me}_{\text{Nb}}$, которая имеет большую силу притяжения для атомов водорода, связанных с атомами кислорода водородной связью, что и приводит к формированию комплексного дефекта $\text{Me}_{\text{Li}}\text{-Me}_{\text{Nb}}\text{-OH}^-$. Полученные данные свидетельствуют об изменении при прохождении концентрационных порогов характера комплексообразования OH^- -групп с точечными дефектами катионной подрешетки. ИК-спектры поглощения в области частот валентных колебаний водородных связей серии кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ при концентрациях легирующей примеси до первого концентрационного порога схожи с ИК-спектром номинально чистого кристалла конгруэнтного состава. С приближением концентрации легирующей примеси ко второму концентрационному порогу (≈ 5.5 мол.% MgO и ≈ 7 мол.% ZnO) происходит постепенное вытеснение дефектов Nb_{Li} катионами Mg и Zn . В дальнейшем катионы Mg и Zn начинают занимать позиции катионов Li и Nb идеальной стехиометрической структуры, формируя комплексные дефекты $\text{Mg}(\text{Zn})_{\text{Li}}\text{-OH}^-$ и $\text{Mg}(\text{Zn})_{\text{Nb}}\text{-OH}^-$, которым соответствуют полосы поглощения с частотами 3526 и 3535 cm^{-1} . По ИК-спектрам поглощения в области валентных колебаний OH^- -групп рассчитана концентрация OH^- -групп, отношение $R = \text{Li}/\text{Nb}$, а также концентрация точечных дефектов $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ и V_{Li}^- . Расчет количества OH^- -групп показал минимальное содержание атомов водорода в легированных кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ при концентрации легирующего элемента вблизи второго концентрационного порога.

Показано, что отличия в тонких особенностях структуры и в оптических свойствах кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$, полученных по технологии прямого легирования расплава и из шихты, синтезированной с использованием гомогенно легированного прекурсора Nb_2O_5 , полученного с применением органических растворителей, могут быть обусловлены влиянием органических включений на физические характеристики шихты, полученной с использованием гомогенно легированного прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}$. Методам лазерной коноскопии установлено, что применение прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Zn}(2.83 \text{ мас.}\%)$ для синтеза шихты, приводит к ухудшению оптического качества кристалла, по сравнению с номинально чистым конгруэнтным кристаллом LiNbO_3 конгр. Однако в ИК-спектрах поглощения легированных кристаллов в области частот валентных колебаний OH^- -групп наблюдается сужение линий, которое можно объяснить тем, что гомогенное легирование Nb_2O_5 цинком приводит к более лучшему упорядочению литиевой подрешетки кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ и подрешетки атомов водорода по сравнению с аналогичными подрешетками кристалла LiNbO_3 конгр, что является необычным для этой области концентраций примеси.

Анализ механизмов образования комплексных дефектов в кристалле двойного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05 \text{ мол.}\%):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\%)$ показал появление комплексных дефектов: $(\text{Fe}_{\text{Nb}})\text{-OH}^-(\text{Mg}_{\text{Li}})$, $(\text{Mg}_{\text{Li}})\text{-(Mg}_{\text{Nb}})\text{-OH}^-$. При этом коэффициент вхождения катионов Fe уменьшается вследствие присутствия в кристалле катионов Mg . В тоже время даже незначительное содержание катионов Fe в кристалле вызывает изменение параметров элементарной ячейки кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{Fe}$ и поляризуемости кислородных октаэдров, что приводит к изменению оптических свойств кристалла.